ICP-MS 法测定广西金樱根及炮制品中 22 种金属元素

韦熹苑[1]，邓琦[1]，舒柯[2]，卢小玲[1*]，卓燊[1]，范家文[1]，潘思杏[1]

(1. 广西科技大学，广西 柳州 545005；2. 贵州省食品药品检验所，贵阳 550004）

摘要：建立广西金樱根药材中 22 种金属元素的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS) 分析方法，并对不同产地药材及其炮制品中金属元素含量进行比较分析，以评价其药材的质量和优选适当的炮制方法。采用 ICP-MS 法测定 22 种金属元素含量，并绘制其特征金属元素柱状图谱，采用系统聚类分析和主成分分析对金樱根药材不同产地、不同炮制品的 45 个样品进行判别研究。结果表明：广西金樱根不同产地药材及其炮制品的 45 个样品中金属元素含量存在一定差异，其中 Al 元素含量偏高，经聚类分析和主成分分析将产地分为三类，主成分分析特征元素为 Al，Pb，Ba，Zn，As，Sr。该研究通过金属元素在不同产地金樱根及炮制品中变化规律，表明金樱根醋炙的炮制方法最优，且可为金樱根的临床安全应用及质量控制提供理论依据和方法学参考。

关键词：金樱根，炮制品，金属元素， ICP-MS ，聚类分析，主成分分析

中图分类号：Q946　　　　**文献标识码：**A

Determination of 22 metal elements in the roots of *Rosa laevigata* and its processed products from different habitats of Guangxi by ICP-MS

WEI Xiyuan[1], DENG Qi [1], SHU Ke[2], LU Xiaoling[1*], ZHUO Shen[1], FAN Jiawen[1], PAN Sixing[1]

（1. *Guangxi University of Science and Technology*, Liuzhou 545005, Guangxi, China; 2. *Guizhou Institute for Food and Drug Control*, Guiyang 550004, China)

Abstract: To establish a quality control method for simultaneous analysis of 22 metal elements in the root of *Rosa laevigata* by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), being collected from different origin, habitats and processed products, and optimize a processing method in *R. laevigata* between different processed products. The samples were analyzed by ICP-MS and the histograms were established based on the characteristic metal elements. Discrimination study was carried out based on the hierarchical clustering analysis (HCA) and principal component analysis (PCA) of 45 samples, being collected from different origin, habitats and processed products. The content of each metal element in the 45 samples of *R. laevigata* was existed variation among the nine districts. The content of Al was abundant. The 45 samples were classified as three clusters. the results of PCA confirmed the accuracy of HCA. Six main factors were selected by PCA. The PCA results showed that Al, Pb, Ba, Zn, As and Sr were the characteristic elements in *R. laevigata*. The results displayed that the content variations of metal elements in the *R. laevigata* and its processed products, and the vinegar stir fry method is optimization processing. This study could provide a theory and technical support for clinical safety application and the process quality control of *R. laevigata*.

Key words: roots of *Rosa laevigata*, processed products, metal elements, Inductively Coupled Plasma Mass

---

基金项目：广西科技开发项目（桂科 AD19110088）；广西高校中青年教师基础能力提升项目（2018KY0332）[Supported by Guangxi Science and Technology Development Program (AD19110088); Guangxi Ability Improvement Program for Young and Middle-Aged Teachers of Universities（2018KY0332）]。

作者简介：韦熹苑(1985-)，女，广西柳州人，硕士，工程师，主要从事中药成分分析，（E-mail）249265851@qq.com。

*__通信作者：__卢小玲，副主任技师，研究方向卫生理化检验，（E-mail）824090772@qq.com。

Spectrometry (ICP-MS), Hierarchical Clustering Analysis (HCA), Principal Component Analysis (PCA)

金樱根（壮文 Makgoij）为蔷薇科植物金樱子（*Rosa laevigata*）的根，性味涩、酸、平，有固精涩肠等作用，可用于治疗滑精，遗尿，痢疾，泄泻，崩漏带下，子宫脱垂等疾病（钟鸣等，2013）。现该药材已作为原料药用于金鸡片、三金片等广西特色中成药在临床上广泛应用。因此对金樱根的科学开发、基础探索、临床应用等深入研究尤为重要。目前金樱根主要以野生为主，对金樱根质量评价控制等方面的研究较少，现有研究主要是对有机化学成分如鞣质，酚类，生物碱，黄酮，多糖，三萜类等(单于超等，2011；刘一涵等，2018）方面的研究报道。但对其中金属元素组成分析的系统研究却鲜有报道，金属元素作为中药中一类重要的组成成分，其种类及含量高低直接影响着中药的功效及毒副作用（武志菲，2017；张杰等，2018）。因此中药中金属元素的含量控制与中药品质的有着直接的关系。现代研究证明中药通过炮制后其中的微量元素发生变化可改变药性（吴兆熹等，2003），影响疗效(陈丽坤等，2002)等。此外，中药中重金属元素超标一直成为我国中药材出口的瓶颈（韩旭等，2015），所以中药安全性也是受国际社会热点关注的问题。

本研究采用 ICP-MS 对广西不同产地金樱根及其炮制品中金属元素进行测定，并采用系统聚类分析和主成分分析，建立基于定量分析结果的聚类谱系图，直观地展示不同产地，及其炮制品的金属元素差异，并对最佳的炮制方法进行优选，以此为金樱根及其炮制品的安全性和临床合理应用提供科学依据，同时也为金樱根质量控制标准提供了一定的参考价值。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器

Icap Q 电感耦合等离子体质谱仪(赛默飞公司)，Milli-Q 型超纯水制备系统(美国密理博公司)，微波消解仪 (美国 CEM 公司)，电子分析天平 (瑞士梅特勒公司)，电热鼓风干燥箱（上海精密仪器公司），电磁炉（美的公司）。

1.1.2 试药

Al，Fe，Cu，Pb，As，Cd，Cr，Ni，V，Sb，Sn，Tl，Ag，B，Ba，Co，Mn，Mo，Se，Sr，Ti 和 Zn 元素等 22 个元素的标准储备液(规格为 ng • mL^{-1}，国家标准物质研究中心），硝酸（AR）,超纯水（实验室自制），金樱根采自广西 9 个产地，经贵州省食品药品检验所副主任药师舒柯鉴定为蔷薇科（Rosaceae）植物金樱子（*Rosa laevigata* ）的根，金樱根及其不同炮制品（实验室自制）共 45 个见表 1。

表 1 广西产金樱根及其炮制品信息

Table 1 Sample information of *Rosa laevigata* and its processed products in Guangxi

序号 No.	产地 Producing area	炮制方法 Processing method	采收时间 Harvest Time
S1	柳州融水 Rongshui, Liuzhou	生品 Crude	2017 年 11 月 2 日 November 2, 2017
S2		炒黄 Stir-bake to yellow	
S3		酒炙 Processing with wine	
S4		盐炙 Processing with salt	
S5		醋炙 Processing with vinegar	
S6	宜州怀远 Huaiyuan, Yizhou	生品 Crude	2017 年 10 月 28 日 October 28, 2017
S7		炒黄 Stir-bake to yellow	
S8		酒炙 Processing with wine	

S9		盐炙　Processing with salt	
S10		醋炙 Processing　with vinegar	
S11	宜州洛东 Luodong, Yizhou	生品 Crude	2017 年 10 月 25 日 October 25, 2017
S12		炒黄 Stir-bake to yellow	
S13		酒炙 Processing with wine	
S14		盐炙　Processing with salt	
S15		醋炙 Processing　with vinegar	
S16	桂林全州 Quanzhou, Guilin	生品 Crude	2017 年 10 月 5 日 October 5, 2017
S17		炒黄 Stir-bake to yellow	
S18		酒炙 Processing with wine	
S19		盐炙　Processing with salt	
S20		醋炙 Processing　with vinegar	
S21	桂林灌阳 Guanyang, Guilin	生品 Crude	2017 年 10 月 22 日 October 22, 2017
S22		炒黄 Stir-bake to yellow	
S23		酒炙 Processing with wine	
S24		盐炙　Processing with salt	
S25		醋炙 Processing　with vinegar	
S26	贺州信都 Xindou, Hezhou	生品 Crude	2017 年 10 月 7 日 October 7, 2017
S27		炒黄 Stir-bake to yellow	
S28		酒炙 Processing with wine	
S29		盐炙　Processing with salt	
S30		醋炙 Processing　with vinegar	
S31	贵港桂平 Guiping, Guigang	生品 Crude	2017 年 10 月 15 日 October 15, 2017
S32		炒黄 Stir-bake to yellow	
S33		酒炙 Processing with wine	
S34		盐炙　Processing with salt	
S35		醋炙 Processing　with vinegar	
S36	贵港平南 Pingnan, Guigang	生品 Crude	2017 年 10 月 19 日 October 19, 2017
S37		炒黄 Stir-bake to yellow	
S38		酒炙 Processing with wine	
S39		盐炙　Processing with salt	
S40		醋炙 Processing　with vinegar	
S41	钦州平吉 Pingji, Qinzhou	生品 Crude	2017 年 10 月 27 日 October 27, 2017
S42		炒黄 Stir-bake to yellow	
S43		酒炙 Processing with wine	
S44		盐炙　Processing with salt	
S45		醋炙 Processing　with vinegar	

1.2　方法

1.2.1 标准溶液的制备

将原始质量浓度为 1 000 ng • mL^{-1} 的金属元素的标准溶液，临用前将其稀释为所需浓度，以确保待测样品质量浓度在标准系列的范围之内，具体见表 2。

表 2 22 种金属元素标准曲线及方法学验证

Table 2 Calibration curvers and the results of method validation of 22 metal elements

元素 Element	质量浓度 Concentration (ng mL^{-1})	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	线性范围 Linear range (ng mL^{-1})	检出限 Detection limit (ng mL^{-1})	定量限 Limit of quantitation (ng mL^{-1})	精密度 Precision RSD (%)	重复性 Repeatability RSD (%)	稳定性 Stability RSD (%)	回收率 Rate of recovery (%)
B	0, 10, 30, 50, 100, 300, 500	Y=148.336 0X + 139.904 7	0.999 8	0～500	0.116 8	1.172 8	1.35	0.96	1.71	105.44
Al	0, 5, 10, 30, 50, 100	Y=620.590 6X + 1 525.048 5	0.999 6	0～100	0.251 2	2.522 3	2.12	1.07	1.43	96.08
Ti	0, 5, 10, 30, 50, 100	Y=7 639.654 1X + 4 206.495 5	0.999 6	0～100	0.026 1	0.262 1	0.36	0.79	2.32	103.78
V	0, 0.5, 1, 5, 10, 30, 50	Y=21 075.460 6X-114.700 0	0.999 9	0～50	0.003 0	0.030 1	1.21	2.32	1.71	99.68
Cr	0, 0.5, 1, 5, 10, 30, 50	Y=30 618.530 9X + 1 282.149 2	0.999 9	0～50	0.002 0	0.020 1	1.86	1.12	2.43	91.86
Mn	0, 5, 10, 30, 50, 100	Y=20 352.806 9X + 10 038.158 6	0.999 7	0～100	0.005 1	0.051 2	0.69	0.87	1.87	103.11
Fe	0, 5, 10, 30, 50, 100	Y=31 133.116 8X + 36 835.287 8	0.999 2	0～100	0.924 8	9.285 9	0.96	2.76	1.32	92.66
Co	0, 1, 5, 10, 30, 50, 100, 300	Y=50 146.794X -428.331	0.999 9	0～500	0.002 0	0.020 1	2.86	2.32	0.55	90.46
Ni	0, 0.5, 1, 5, 10, 30, 50	Y=12 179.942 7X + 1 150.235 7	0.999 9	0～50	0.023 7	0.238 0	1.03	0.66	0.52	108.33
Cu	0, 5, 10, 30, 50, 100, 300	Y=30 888.177 7X + 26 587.507 8	0.999 9	0～300	0.047 0	0.471 9	2.44	1.56	2.56	101.43
Zn	0, 5, 10, 30, 50, 100, 300, 500	Y=5 304.844 2X + 10 019.975 1	0.999 8	0～500	0.288 0	2.891 8	1.59	2.11	2.71	93.11
As	0, 0.5, 1, 5, 10, 30, 50	Y=2 901.588 5X - 56.270 6	0.999 8	0～50	0.017 9	0.179 7	0.47	1.09	1.43	100.89
Se	0, 0.5, 1, 5, 10, 30, 50, 100	Y=156.944 3X +78.487 3	0.998 6	0～100	0.614 5	6.170 2	2.37	0.79	0.67	89.68
Sr	0, 10, 30, 50, 100, 300	Y=28 458.9511X + -30 808.266 2	0.999 8	0～300	0.004 8	0.048 2	1.79	2.96	2.06	90.7
Mo	0, 0.5, 1, 5, 10, 30, 50	Y= 20 006.403 0X + 1 726.071 5	0.999 9	0～50	0.039 7	0.398 6	1.08	2.71	0.75	101.28
Ag	0, 0.5, 1, 5, 10, 30	Y=78 172.940 8X -1 103.622 0	0.999 9	0～30	0.001 5	0.015 1	1.58	0.58	1.62	93.69
Cd	0, 0.5, 1, 5, 10, 30, 50	Y=30 988.518 5X + 1 502.940 0	0.999 9	0～50	0.003 5	0.035 1	0.68	2.46	0.82	95.63
Sn	0, 0.5, 1, 5, 10, 30, 50	Y=41 462.989 2X + 4 392.136 7	0.999 9	0～50	0.072 7	0.730 0	0.98	1.89	2.48	102.31
Sb	0, 0.5, 1, 5, 10, 30, 50	Y=27 496.694 5X + -1 333.521 7	0.999 7	0～50	0.003 8	0.038 2	2.36	1.64	0.85	105.24
Ba	0, 5, 10, 30, 50, 100	Y=12 985.602 7X + 5 127.315 1	0.999 7	0～100	0.010 1	0.101 4	1.47	0.46	1.98	94.37
Tl	0, 5, 10, 30, 50, 100	Y=125 857.989 5X -24 380.060 0	0.999 5	0～100	0.000 8	0.008 0	0.84	1.29	2.18	103.68
Pb	0, 0.5, 1, 5, 10, 30	Y=74 822.334 4X + 13 183.582 9	0.999 8	0～30	0.005 7	0.057 2	2.33	1.43	0.67	87.34

1.2.2 不同炮制品的制备

参照 2015 版《中国药典》四部通则项下各炮制品的制备方法，将 9 批不同产地的金樱根分别称取各 1 000 g，每批产地分 5 份，每份 200 g，分别为生品，炒黄，酒炙，盐炙，醋炙。

生品：将 9 批不同产地金樱根药材净选切制后，40 ℃低温烘干，备用。

炒黄品：取上述 9 批净制后的药材适量（每批 200 g），置烧热炒锅内，用文火翻炒至表面颜色加深时，取出，放凉。

酒炙品:取上述 9 批净制后的药材适量（每批 200 g），加入定量的黄酒(药：黄酒=100：20) 搅拌均匀，待黄酒被吸尽后，置烧热炒锅内，用文火翻炒至表面颜色加深时，取出，放凉。

盐炙品：取上述 9 批净制后的药材适量（每批 200 g），加入定量的盐水(药：食盐 = 100：20) 搅拌均匀，待盐水被吸尽后，置烧热炒锅内，用文火翻炒至表面颜色加深时，取出，放凉。

醋炙品:取上述 9 批净制后的药材适量（每批 200 g），加入定量的米醋(药：米醋 = 100：20) 搅拌均匀，待醋被吸尽后，置烧热炒锅内，用文火翻炒至表面颜色加深时，取出，放凉。

1.2.3 样品溶液的制备

取上述 9 批不同产地炮制品低温干燥后，粉碎，过 65 目筛，准确称各炮制品粉末 0.5 g，放入聚四氟乙烯消解罐中，精确加入浓硝酸 8 mL，置于通风橱中静置 25 min，装入微波消解仪中，按下列程序消解：10 min 升温至 150 ℃，维持 2 min，随后 3 min 升温至 200 ℃，维持 8 min 消解。完毕后，冷却至室温，取出，于通风橱中将酸挥尽，超纯水定容至 100 mL。同法同时制备样品空白溶液。

1.2.4 ICP-MS 工作条件

RF 功率为 1 555 W，冷却气体积流量 14 $L·min^{-1}$，载气体积流量 0.8 $L·min^{-1}$，辅助气体积流量 0.8 $L·min^{-1}$，雾化器体流量 1 $L·min^{-1}$，样品提升量为 1.5 $L·min^{-1}$，测量条件为扫描模式为跳峰模式，扫描次数 10 次，重复次数 3 次，采样通道个数 3 个，停留时间 0.01 s。

1.2.5 方法学考察

1.2.5.1 线性关系、检出限及定量限

根据“2.1”项下，依次测定 22 种金属元素的标准溶液，按测定条件以标准品质量浓度为横坐标（X），标准品峰强度为纵坐标(Y)，绘制标准曲线，得各元素的回归方程,相关系数,线性范围和检出限。结果见表 2。

1.2.5.2 精密度试验

取 22 种金属元素标准溶液各自连续进样 6 次，22 种元素的 RSD 值在 0.36 %～2.86 %，结果见表 2，表明仪器的精密性良好。

1.2.5.3 重复性试验

取 S1 号金樱根样品 6 份，按照“1.2.3 ”项下方法制备样品溶液，测定 22 种金属元素的含量，22 种金属元素的 RSD 值在 0.46 %～2.96 %，结果见表 2，说明方法的重复性良好。

1.2.5.4 稳定性试验

取 S1 号金樱根样品 1 份，按照“1.2.3”项下方法制备样品溶液，分别于 0，2，4，8，16，24 h 后分别测定 22 种金属元素的含量，22 种金属元素的 RSD 值分别在 0.52 %～2.71 %，结果见表 2，表明样品在 24 h 内各元素的量是稳定的。

1.2.5.5 加样回收率试验

取已测定的 S1 样品 0.5 g（5 份），精密称定，分别精密加入一定量的各元素标准溶液，按照“1.2.3”项制备样品溶液，按上述 “1.2.4”项下条件进行测定，计算得到各元素的回收率在 87.34 %～108.33 %，RSD 均小于 3 %。

2 结果与分析

2.1 重金属元素含量分析

本实验采用 ICP-MS 法测定 45 批广西金樱根不同产地样品及炮制品药材中 22 种金属元素含量。实验结果数据分析，见表 3，参照现行《药用植物及制剂进出口绿色行业标准(WM2-2001)》(中华人民共和国外贸行业标准，2005) 限量指标：Pb≤5.0 mg • kg^{-1}，Cd≤0.3mg • kg^{-1}，Hg≤0.2 mg • kg^{-1}，Cu≤20.0mg • kg^{-1}，As ≤2.0 mg • kg^{-1}，可以得出 45 份金樱根炮制品药材中 Pb，Cd，Hg，Cu，As 元素的量均在标准限制范围内，金樱根及各炮制品重金属含量均符合我国中药材重金属安全性的相关规定。其结果可能与金樱根在生长过程中对重金属元素的吸收富集能力和土壤中的重金属元素含量密切相关，因此说明广西的土壤及气候环境对金樱根生长的要求是有利的。

2.2 不同产地金樱根炮制品中金属元素聚类分析

采用系统聚类分析方法，选择组间距离法 (between-groups linkage) 为聚类方法,欧氏距离平方法 (squared euclidean distance) 为测量距离方法进行聚类分析，将 9 个不同产地金樱根及不同炮制品的 45 批样品金属元素含量数据作为量化指标，得到 22×45 阶的数据矩阵，应用 SPSS 23.0 (Windows 23.0, SPSS Inc., USA)软件建立基于金樱根金属元素分析结果的树状聚类谱图，见图 1。

表 3　广西产金樱根及炮制品中 22 种金属元素含量测定结果（单位：mg・kg^{-1}）

Table 3　Contents of 22 metal elements in samples of the roots of *Rosa laevigata* and its processed products in Guangxi (Unit: mg・kg^{-1})

序号 No.	金属元素 Metal element																					
	Al	Fe	Cu	Pb	As	Cd	Cr	Ni	V	Sb	Sn	Tl	Ag	B	Ba	Co	Mn	Mo	Se	Sr	Ti	Zn
S1	36.80	7.70	0.18	0.09	0.02	0.01	—	—	0.02	—	—	0.01	—	3.80	1.90	0.03	2.30	0.02	0.01	0.43	1.30	1.55
S2	48.00	12.90	0.17	0.10	0.02	0.01	—	—	0.03	0.01	—	0.01	—	3.80	1.90	0.04	2.90	0.01	0.01	0.40	1.80	1.60
S3	50.40	15.90	0.13	0.10	0.01	0.01	—	—	0.03	0.01	—	0.01	—	5.70	2.10	0.04	2.80	0.01	0.01	0.43	1.60	1.59
S4	52.40	13.90	0.13	0.11	0.01	0.01	—	—	0.02	0.01	—	0.01	—	5.30	1.70	0.03	2.30	0.02	0.01	0.37	1.50	1.44
S5	33.90	16.10	0.11	0.05	0.01	0.01	—	—	0.01	—	—	0.01	—	6.20	1.20	0.02	2.80	0.02	0.01	0.35	1.00	2.43
S6	81.20	4.10	0.08	0.02	0.01	0.02	—	—	0.06	0.02	—	—	—	1.90	0.40	0.01	1.80	—	0.01	0.34	2.00	1.38
S7	79.30	4.90	0.07	0.03	0.01	0.02	—	—	0.07	0.02	—	—	—	2.30	0.50	0.01	2.30	—	0.01	0.41	2.30	1.50
S8	84.30	7.10	0.07	0.06	0.01	0.03	—	—	0.09	0.02	—	—	—	1.50	0.70	0.02	2.80	—	0.01	0.31	2.20	1.44
S9	78.20	2.80	0.06	0.03	0.01	0.02	—	—	0.05	0.02	—	—	—	4.40	0.40	0.01	1.50	—	0.01	0.37	2.10	1.32
S10	63.70	8.20	0.04	0.02	0.01	0.02	—	—	0.05	0.02	—	—	—	1.20	0.60	0.01	1.96	—	0.01	0.32	1.70	2.30
S11	97.30	5.50	0.01	0.04	0.01	0.04	—	—	0.02	0.01	—	0.02	—	4.20	0.40	0.01	1.20	—	0.01	0.17	2.20	1.26
S12	100.80	1.90	0.01	0.02	—	0.03	—	—	0.01	0.01	—	0.02	—	4.70	0.40	0.01	1.00	—	0.01	0.20	2.10	1.18
S13	105.80	4.20	0.01	0.04	—	0.03	—	—	0.02	0.01	—	0.02	—	2.10	0.50	0.01	1.40	—	0.01	0.29	2.60	1.28
S14	82.60	0.01	0.01	0.03	0.01	0.03	—	—	0.01	—	—	0.02	—	4.40	0.40	0.00	0.80	—	0.01	0.23	1.70	1.19
S15	63.80	6.70	0.01	0.01	—	0.02	—	—	0.01	—	—	0.01	—	2.80	0.20	0.00	1.60	—	0.01	0.12	1.20	2.10
S16	80.70	6.01	0.07	0.19	—	0.05	—	—	—	—	—	0.01	—	4.50	7.40	0.02	15.40	—	0.01	1.20	1.40	1.97
S17	81.10	6.01	0.07	0.15	—	0.05	—	—	—	—	—	0.01	—	2.00	7.20	0.01	22.70	—	0.02	1.15	1.10	1.77
S18	82.50	6.01	0.07	0.14	—	0.05	—	—	—	—	—	0.01	—	5.10	7.90	0.02	21.10	—	0.02	1.51	1.40	2.07
S19	87.20	5.00	0.05	0.13	—	0.04	—	—	—	—	—	0.01	—	1.30	7.00	0.02	15.40	—	0.01	1.11	1.40	1.78
S20	68.20	7.70	0.05	0.16	0.01	0.05	—	—	0.01	—	—	0.02	—	5.60	8.20	0.02	18.70	—	0.02	1.35	1.50	2.96
S21	169.70	14.50	0.01	0.13	0.01	0.03	—	—	0.03	—	—	—	—	5.40	0.80	0.03	5.70	—	0.01	1.61	2.60	1.30
S22	179.00	21.50	0.01	0.15	0.02	0.05	—	—	0.04	—	—	—	—	2.90	0.90	0.03	5.50	—	0.01	1.75	2.80	1.28
S23	179.90	14.20	0.01	0.07	0.01	0.02	—	—	0.02	—	—	—	—	6.90	0.70	0.02	5.00	—	0.02	1.91	2.50	1.24

S24	174.40	18.90	0.01	0.15	0.02	0.04	—	—	0.08	—	—	—	—	3.60	1.00	0.03	6.90	—	0.02	2.40	3.30	1.26
S25	148.30	23.90	0.01	0.08	0.01	0.03	—	—	0.02	—	—	—	—	7.20	0.70	0.02	7.20	—	0.02	2.01	2.60	1.98
S26	181.10	2.01	0.01	0.21	—	0.02	—	—	0.01	0.01	—	—	—	2.50	7.00	0.10	10.80	—	0.02	0.77	0.90	3.71
S27	165.50	2.01	0.01	0.19	—	0.02	—	—	0.01	0.01	—	—	—	3.50	6.40	0.09	9.90	—	0.02	0.68	0.80	3.66
S28	189.70	3.50	0.01	0.23	0.01	0.02	—	—	0.01	—	—	—	—	4.20	7.80	0.10	11.40	—	0.02	0.71	0.80	4.06
S29	190.10	3.10	0.01	0.19	—	0.02	—	—	0.01	0.01	—	—	—	3.60	6.50	0.09	9.10	0.01	0.03	0.71	1.10	3.20
S30	127.90	4.80	0.01	0.24	0.01	0.02	—	—	0.01	0.01	—	—	—	7.90	6.60	0.08	12.80	0.01	0.03	0.77	0.80	4.57
S31	148.30	1.01	0.14	0.08	0.01	0.02	—	—	0.01	0.02	—	0.01	—	6.30	1.20	0.00	1.00	—	0.03	1.09	1.20	2.20
S32	120.50	1.01	0.11	0.12	0.01	0.03	—	—	0.01	—	—	0.01	—	6.50	1.60	0.00	1.20	—	0.03	1.41	1.90	2.35
S33	170.10	1.01	0.18	0.15	0.02	0.04	—	—	0.02	0.01	—	0.02	—	5.50	2.60	0.00	2.10	—	0.04	2.02	2.70	2.78
S34	159.70	2.10	0.10	0.15	0.01	0.03	—	—	0.02	—	—	0.02	—	2.10	2.60	0.00	2.00	—	0.05	2.11	3.00	2.86
S35	118.20	1.01	0.10	0.16	0.01	0.04	—	—	0.02	—	—	0.02	—	2.30	2.40	0.00	2.90	—	0.04	2.01	2.60	3.83
S36	270.00	1.20	0.01	0.35	0.02	0.01	—	—	0.02	0.01	—	—	—	6.70	7.10	0.00	5.30	—	0.05	1.30	1.00	2.85
S37	259.40	1.30	0.01	0.29	0.02	0.01	—	—	0.01	0.01	—	—	—	4.10	6.30	0.00	5.50	—	0.05	1.28	0.80	2.87
S38	247.80	0.90	0.01	0.27	0.01	0.01	—	—	0.01	—	—	—	—	7.70	6.30	0.00	6.60	—	0.03	1.15	0.80	2.82
S39	263.20	3.10	0.01	0.25	0.01	0.01	—	—	0.01	0.01	—	—	—	1.50	6.50	0.00	4.50	—	0.04	1.10	1.30	2.60
S40	240.80	2.10	0.01	0.30	0.02	0.01	—	—	0.02	0.01	—	0.01	—	3.30	6.70	0.00	8.70	—	0.05	1.20	0.90	3.80
S41	164.40	1.10	0.01	0.08	0.01	0.01	—	—	0.01	—	—	—	—	5.30	10.10	0.05	8.80	—	0.02	1.07	0.50	2.20
S42	181.30	1.21	0.01	0.13	0.01	0.01	—	—	0.01	—	—	0.01	—	3.20	12.20	0.06	8.50	—	0.03	1.28	0.70	2.98
S43	172.60	1.58	0.01	0.07	—	0.01	—	—	—	—	—	0.01	—	4.20	7.50	0.03	9.90	—	0.03	0.88	0.30	3.45
S44	205.00	1.01	0.01	0.13	0.01	0.02	—	—	0.01	—	—	0.01	—	5.20	12.50	0.08	8.80	—	0.03	1.24	0.70	2.22
S45	131.22	2.01	0.02	0.12	0.01	0.02	—	—	0.01	—	—	0.01	—	4.50	14.40	0.09	11.10	—	0.04	1.50	0.80	3.98

注：“—”表示未检出。

Note:“—” means undetected.

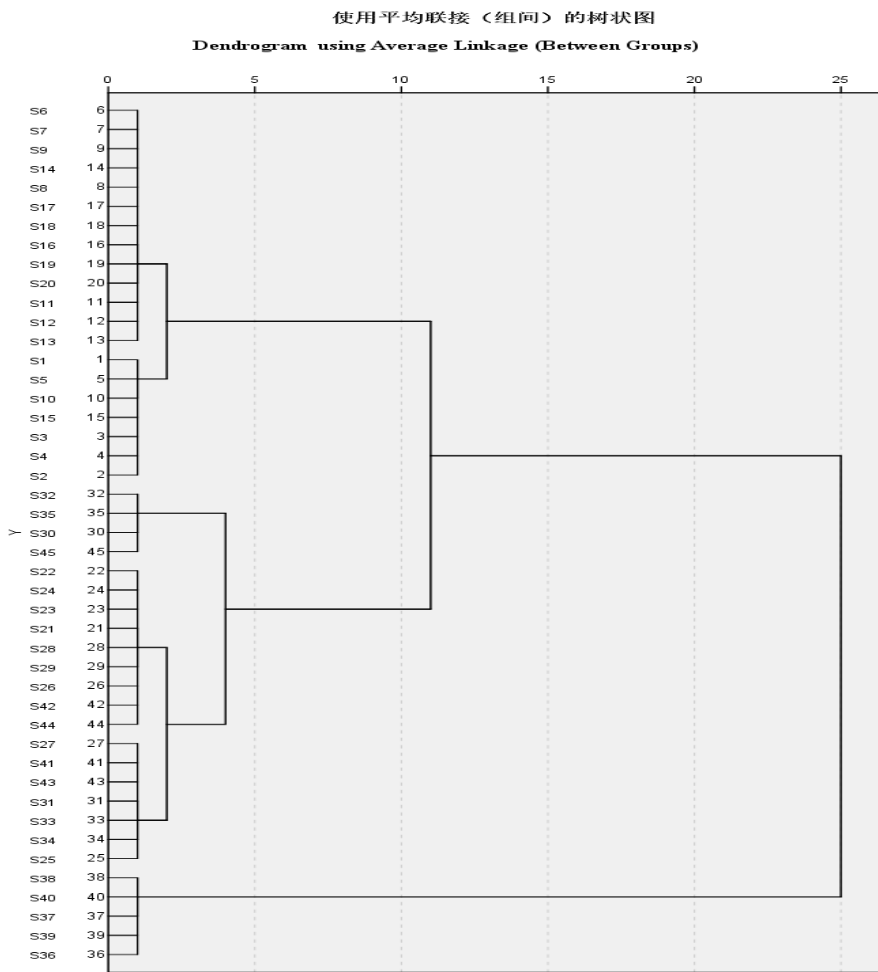


图 1 不同产地金樱根及炮制品聚类分析树状图

Fig.1 Cluster analysis diagram of the roots of *Rosa laevigata* and its processed products from different habitats in Guangxi

由聚类树状图 1 可见，在λ ＜5.0 时，45 个样品能明显划分为 3 组：产于柳州融水，宜州怀远，宜州洛东和桂林全州的炮制品聚为第一类。产于桂林灌阳，贺州信都，贵港桂平和钦州平吉的炮制品聚为第二类。产于贵港平南的金樱根炮制品聚为第三类，结合表 3 的结果分析，以上三类产区 Al 元素均偏高，第三类产区的 Al 元素含量范围最高，Fe，Ba，B 以及 Zn 元素，平均含量范围第二类含量最高，第一类含量次之，而第三类均在第一和第二类范围内。当λ ＞10.0 时，所有样品聚合为两组，一类和二类聚为一组，样品大致采集于广西西北，东北及东南部，采集于贵港平南县的金樱根及炮制品为一组，第二类产区 Al 元素含量比第一类产区高，其他元素含量均在第一类产区含量范围内。从以上分析数据可见，广西东北部及东南部地区金樱根中金属元素的含量比西北部地区的高，而广西贵港地区聚为一类。可能是由于植物在满足自身所需要的元素的同时，对土壤中的富集元素也会非选择性吸收，这种吸收取决于土壤中某一元素的含量和物理化学性质，以及相应的土壤、温度、湿度等自然因素，从而造成中药中不同地域含有的金属元素存在差异。以上分析结果可见，广西地域差异，环境，气候等因素对金樱根炮制品金属元素的富集性均具显著的影响。

2.3　金属元素间主成分分析

为明确 22 种金属元素在广西金樱根中各自的主成分特征值和贡献率，采集 9 个不同产地金樱根及不同炮制品的 45 批样品中 22 种金属元素的含量数据，其中有 5 种金属元素的含量接近 0 或等于 0，为了统计分析，取 17 种金属元素含量数据，运用 SPSS23.0 统计软件进行主成分分

析。主成分的特征值及贡献率是选择主成分的主要依据。得到 6 个主成分，累积贡献率达到 85.432%，第 1 个主成分累积贡献率达到 32.44%，主要来自 Al（0.726），Pb(0.797)，Ba(0.845) 及 Zn(0.797)的信息，第 2 主成分累积贡献率达 15.43%，主要来自 As（0.797）的信息，第 3 主成分累积贡献率达 14.17%，主要来自 Sr（0.829）的信息。根据主成分分析原理，结合特征向量表可以看出，Al，Pb，Ba，Zn，As，Sr 可作为金樱根及炮制品的特征金属元素，基本可以说明各指标的所有信息。

提取 3 个主成分用 SPSS23.0 统计软件做散点 3D 得分图，见图 2。从图 2 可知，45 批样品可分为三类，柳州融水，宜州怀远，宜州洛东和桂林全州的炮制品聚类第一类，桂林灌阳，贺州信都，贵港桂平和钦州平吉的炮制品聚为第二类，贵港平南的金樱根炮制品聚为第三类，主成分分析结果与聚类分析结果完全一致。

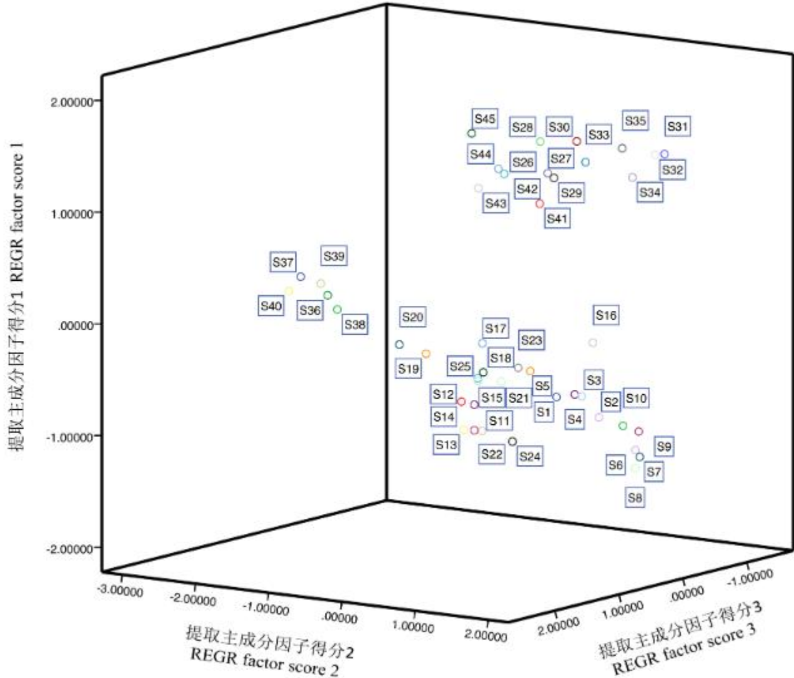


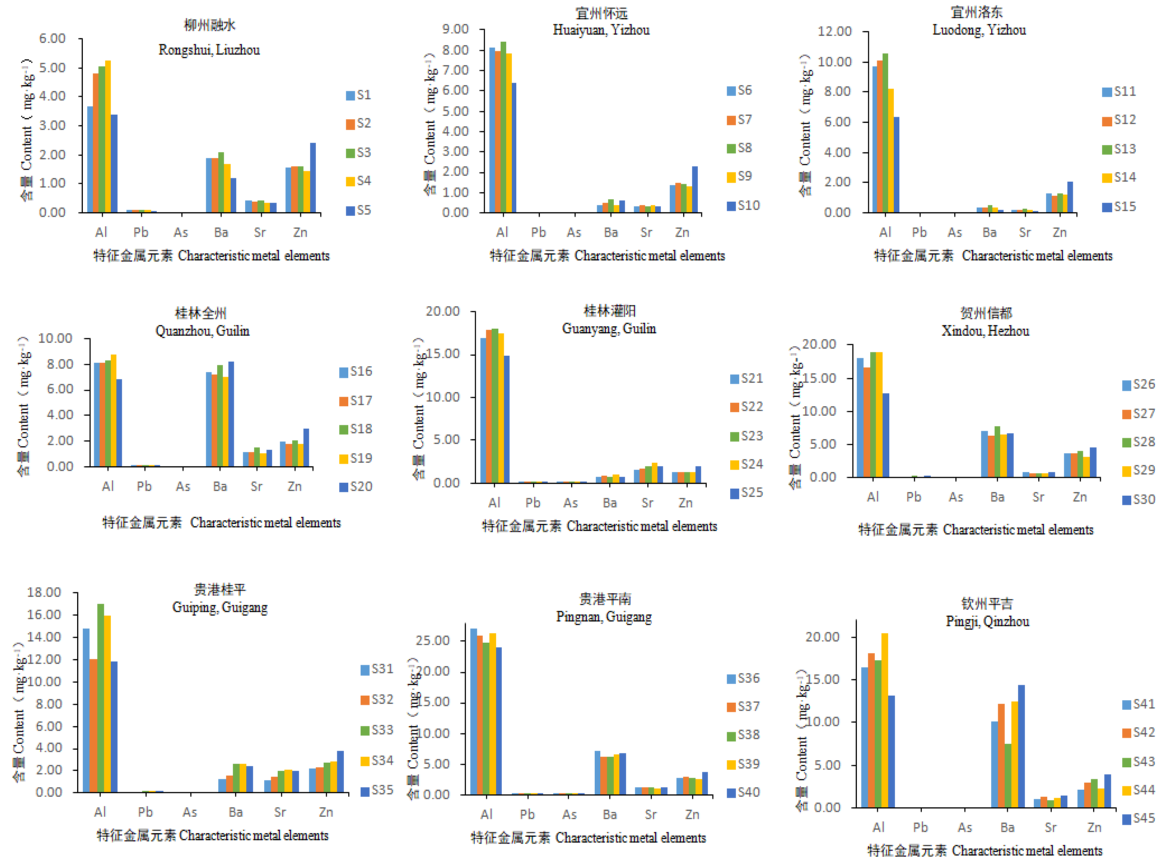
图 2　主成分分析散点 3D 得分图

Fig. 2 Scores of principal component analysis

2.4 特征金属元素柱状图

经过主成分分析得出 Al，Pb，Ba，Zn，As，Sr 是金樱根炮制品的特征金属元素，基本可以表征此批样品的 22 种金属元素信息。从测定结果可见，Al 元素含量较高，为便于分析各特征金属元素在 45 批样品中的分布情况，将含量较高的 Al 元素缩小 10 倍数值与其他特征金属元素达到同一数量级，再进行绘制柱状图，各产区金樱根及其炮制品特征金属元素情况如图 3。

从图 3 可见，9 个产区的金樱根在经过不同方法炮制后 Pb，As，Sr 元素含量无显著性变化，Al 元素经过醋炙后的含量均显著降低，Zn 元素在经过醋炙后含量明显提高，而两种元素在其他炮制方法中无显著性变化规律，Ba 元素在柳州融水，贵港桂平及钦州平吉的产区炮制后变化明显外，其他产区炮制后变化无显著性。在醋制过程中 Al 元素降低，可能是由于金樱根存在某种成分在酸性条件下能与 Al 元素形成络合物导致了 Al 元素含量下降。而 Zn 元素增加有可能是由于金樱根中存在的物质能够在酸性环境中，促进金樱根中 Zn 盐的解离，而使 Zn 元素增加。而对于其他元素在不同产区和不同炮制方法中呈现出无规律变化，可能与该地区药材所含的成分的影响或者所含成分在一定炮制过程中产生的物质变化有关。



S1～S45 表示样品编号。

S1～S45 means the number of samples.

图 3 广西产金樱根及炮制品特征金属元素柱状图

Fig. 3 Histogram of characteristic metal elements of the roots of *Rosa laevigata* and its processed products in Guangxi

3 讨论与结论

在金樱根各炮制品中常量元素以 Al 和 Fe 元素最为丰富，Al 含量在各种炮制品中可达到 33.9~270 mg • kg^{-1}，此特征性可作为广西金樱根药材的重要标志，Al 元素普遍较高可能与该药材本身的遗传特征，及在该药材中存在某种成分能对 Al 元素产生主动吸收的现象相关。Fe 元素在生品中均达到 1 mg • kg^{-1} 以上，但是个别产区的 Fe 元素经过炮制后呈现出无规律的下降或升高的特征，此特征可能是受产区土壤、气候及炮制方法等综合因素的影响所造成的，微量元素以 B，Ba，Mn，Zn，Sr 较为丰富，这些元素都是人体所必需的元素。

现代医学研究证明，正常人铝总量在 45～150 mg，毒性不大，在体内拮抗铅的某些毒害作用，但是 Al 元素的量必须控制在必要的范围内，因为过多的 Al 能阻碍磷的吸收，有抑制消化道酶的作用(叶福媛等，1999）。Zn 元素具有清热，凉血，消炎，收敛生肌等功效，同时还可以用于拮抗 Cd，Hg，Al 元素，可提高免疫力等（张俊清等，2002；管敏强，2008），从金樱根中抗炎解热收敛等功效来看与 Zn 元素的作用相一致（谭年秀等，2012）。金樱根的功效与其所含这些微量元素有一定的相关性，因此适当提高 Zn 元素的含量，降低 Al 元素的含量，使这些元素在金樱根的药效方面起着协同的作用。实验结果显示，经醋制后 Al 元素和 Zn 元素呈现出降低或升高的趋势，醋炙方法不仅能控制降低 Al 元素的含量，同时能够适当提高 Zn 元素的含量，同时醋味酸，在中药中具有收敛固涩的作用，与其金樱根治疗的功效达到协同的作用。

本研究采用 ICP-MS 建立了测定广西金樱根及其炮制品中 22 种金属元素含量的方法，该方法快速、准确，可为金樱根药材质量标准的制定提供必要的参考价值。通过对 45 批样品中金属元素含量的数据进行统计学分析，其中聚类分析可以对 45 批样品做出初步分组，展示了金樱根药材不同产地、不同炮制品的化学差异；而主成分分析又能进一步验证聚类分析结果的准确性，同时筛选出特征金属元素为金樱根药材质量控制研究提供方法学参考。同时，为人工种植栽培基地的筛选，饮片加工生产以及临床用药安全提供一定的科学依据。

参考文献：

CHEN LK, LI SH, 2002. Relationship between efficacy of different processed products of *Terminalia chebula* and trace elements[J]. Stud Trace Elem Hlth, (1):36-37. ［陈丽坤，李绍华， 2002. 诃子不同炮制品功效与微量元素的关系[J]. 微量元素与健康研究，(1):36-37.］

GUAN MQ, 2008. Effect of zinc on immune function of animals[J]. Guangdong Trace Elem Sci, 15(2) : 1-5.［管敏强，2008. 锌对动物免疫功能的影响[J]. 广东微量元素科学，15(2)：1-5. ］

HAN X, LUO JY, YANG MH, et al.，2015. The present situation of Chinese herbal pieces with heavy metals and harmful elements and the control measures [J]. World Chin Med, 10(8): 1152- 1156.［韩旭，骆骄阳，杨美华，等，2015. 中药饮片中重金属与有害元素残留现状及防控措施[J]. 世界中医药，10(8)：1152- 1156. ］

LIU YH, TIAN YG, LONG H, et al.，2018. A new seco-triterpene from roots of *Rosa laevifgata* [J]. Chin Trad Herbal Drugs, 49(24): 5740-5745.［刘一涵，田云刚，龙华，等，2018. 金樱子根中 1 个新颖裂环三萜类成分[J]. 中草药, 49(24):5740-5745.］

LIU CL, YIN Y, ZHANG SH, et al.，2014. Study on correlation between trace elements and active ingredient in Glycyrrhizae Radix et Rhizoma [J]. Chin J Chin Mat Med, 39(17): 3335-3338.［刘长利，尹艳，张淑华，等，2014. 中药甘草中微量元素与有效成分相关性研究[J]. 中国中药杂志，39(17): 3335-3338.］

MOFTEC, 2001. Green trade standards of importing exporting medicinal plants preparations[S]. Beijing: Standards Press China. ［中华人民共和国对外贸易经济合作部，2001. 药用植物及制剂进出口绿色行业标准（WM2-2001）[S]. 北京：中国标准出版社.］

SAN YC, TIAN SY, 2011. Content determination of total flavonoids from different preparations of Rdix Rosae Laevigatae[J]. Pharm Today, 21(7): 414-415,439.［单于超，田素英，2011. 金樱根不同炮制品中总黄酮的含量测定[J]. 今日药学，21(7)：414 -415，439. ］

TAN NX, WANG S, JIANG ZL, et al., 2012. Study on the anti-inflammatory and antipyretic effects of the extracts from the roots of *Rosa laevigata* [J]. Mod Chin Med, 14(9): 1-22. ［谭年秀，王嵩，江振霖，等，2012. 金樱根、茎提取物的抗炎、解热作用对比研究[J]. 中国现代中药，14（9）：1-22.］

WU ZF, 2017. Research on the contents and efficacy of eight kinds of elements in 202 traditional exercise injury Chinese medicine[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology .［武志菲, 2017. 202 味常用运动损伤中药 8 种元素含量与功效特征研究[D]. 太原：太原理工大学.］

WU ZX, HU KF, MA W, 2003. Analysis of the relationship between efficacy and trace elements before and after processing of traditional Chinese medicine[J]. Stud Trace Elem Hlth, (1):35-36. ［吴兆熹，胡克菲，马威, 2003. 中药炮制前后功效变化与微量元素关系浅析[J]. 微量元素与健康研究, (1):35-36.］

YE FY, MAO QM, WU Q, 1999. Comparison on trace elements in different kinds of *Astragalus membranaceus*[J]. Guangdong Trace Elem Sci, 16(9): 54-56.［叶福媛，毛泉明，吴倩，1999. 不同品种的黄芪微量元素比较[J]. 广东微量元素科学，16(9)：54-56.］

ZHONG M, HUANG RS, LIANG QC, 2013. Chinese Zhuang pharmacy [M]. Nanning: Guangxi Nationalities Publishing House：529-530. ［钟鸣，黄瑞松，梁启成，2013. 中国壮药学[M]. 南宁：广西民族出版社：529-530.］
ZHANG J, HONG Y, SHENG ZH, et al.，2018. Determination and analytical study of mineral elements in decoction of three Testacean traditional Chinese medicines and calcined products[J]. J Zhejiang Chin Med Univ, 42(2):149-153.［张杰，洪寅，盛振华，等，2018. 三种介类中药生、煅品水煎液中无机元素含量分析研究[J]. 浙江中医药大学报，42(2):149-153.］
ZHANG JQ, LIU MS, FU NG, et al.，2002. Significance and methods of study on trace elements and heavy metals in traditional Chinese medicine[J]. Chin Wild Plant Resour, 21(3): 48. [张俊清，刘明生，符乃光，等，2002. 中药材微量元素及重金属研究的意义与方法[J]. 中国野生植物资源，21(3)：48.］